



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 342

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23. 05. 80
(21) PV 3625-80

(51) Int. Cl.³
B 01 J 37/00

(40) Zveřejněno 12. 81
(45) Vydáno 01. 07. 84

(75)
Autor vynálezu KOLBL MILAN ing., BRŮNA FRANTIŠEK, LITVÍNŮV
GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE
JANÁČEK LEOS ing., MOST

(54) Způsob přípravy heterogenních katalyzátorů pro zušlechťování uhlovodíků

Vynález se týká způsobu přípravy heterogenních katalyzátorů pro zušlechťování uhlovodíků vnášením aktivních kovových složek na anorganický nosič, při němž se vodná suspenze hydrátů nosičové báze mísí s vodným roztokem soli požadovaných aktivních složek kovů a dehydratuje rozprášením za tlaku 0,5 až 3 MPa do proudu inertního plynného média o teplotě 500 až 100 °C, načež se vzniklá katalytická hmota upravuje o sobě známými způsoby. Doporučuje se dehydratace po smísení ve směšovací komoře rozprášením tryskou s otvorem 0,2 a 2 mm.

Vynález se týká přípravy heterogenních katalyzátorů pro zušlechťování uhlovodíků, jejich směsí a destilačních frakcí získaných z ropy. Rozvoj výroby motorových paliv a petrochemických výrobků je podmíněn rozvojem průmyslu zpracování ropy procesy krakování, hydrokrakování, reformování, hydrosrafinace, izomerizace apod.

Jde vesměs o katalytické procesy a katalyzátory zde používané je možné rozdělit do několika hlavních skupin:

-aluminosilikát mikrosférický, syntetický nebo přírodní, používaný v procesech krakování

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ používaný pro izomerizaci a reformování

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co} + \text{Mo}$ používaný pro hydrogenační rafinaci

Mimo těchto se uplatní další např.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W} + \text{Ni}$, nebo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, SiO_2/Ni pro hluboké hydrogenace,

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ pro hydrogenace, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu} + \text{Pb}$ detoxikaci, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ pro oxidace a další kombinace.

Výroba katalyzátorů vyžaduje značné investiční, provozní a ostatní náklady jednak přímé a dále obsažené v odvětvích připravujících potřebné suroviny, energie i výrobní zařízení.

Ekonomické cesty výroby katalyzátorů představuje výstavba vysokoproduktivních jednotek a zejména snižování spotřeby veškeré živé i zhmotnělé práce.

Katalyzátor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ je představitelem vysoce efektivního katalyzátoru, který konkuruje ostatním levnějším při výrobě motorových paliv a aromatů. Katalyzátor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co} + \text{Mo}$ je pak značně rozšířený typ katalyzátoru při nejrůznějších variantách hydrosrafinacních procesů zušlechťování uhlovodíků.

Při výrobě těchto katalyzátorů jde především o nalezení optimální hranice obsahu a tím spotřeby aktivních kovů, přestože tyto mezi výrobou a aplikací katalyzátorů jsou v uzavřeném koloběhu tak, aby katalyzátor poskytoval dlouhou dobu požadovanou aktivitu pro určený typ reakce.

Vlastnosti katalyzátorů jsou určovány zejména podmínkami přípravy a chemickým složením. Pracovní podmínky přípravy se projeví v měrném povrchu, porézní struktuře a disperzitě pórů, které pak kontrolují aktivitu a selektivitu. Disperze kovů na nosném selektivním nosiči stabilizuje katalyzátor a tím nepřímo ovlivňuje jeho cenu. Heterogenní katalyzátor může sestávat z jedné komponenty jako např. kysličník hlinitý s kovovým filmem, nebo může být složen z více komponent.

Preparační techniky jsou jednoduché nebo mohou obsahovat speciální postupy přípravy, zajišťující maximální aktivitu a selektivitu katalyzátorů. Některé katalyzátory jsou relativně nezávislé na malých změnách preparačních podmínek, většinou však na nich vykazují přísnou závislost. Povrch katalyticky aktivních složek se většinou získává při jejich nanášení na nosič. Dokonalé rozptýlení aktivní složky zvyšuje stabilitu a aktivitu, často mechanickou i tepelnou odolnost a nepřímou cenu. Funkcí nosiče může být zvýšení disperzity aktivní složky ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$), nebo získání katalytické aktivity ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}+\text{Mo}$) nebo tepelné stability ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$). Prakticky bývá však funkce kombinována.

Podstatným znakem způsobu přípravy heterogenních katalyzátorů používaných při katalytickém zušlechťování je způsob vnášení aktivních složek do katalytické hmoty. Aktivní složky, tvořené většinou kovy nebo jejich kysličníky lze vnášet různým způsobem a tím s různým výsledkem.

Jeden způsob spojení komponenty nosičové báze, např. aluminy a aktivní kovové složky spočívá v tom, že jsou smíseny rozpuštěné soli s vhodnou formou báze, v pastě promíchány a katalyzátorová hmota tvarována keramickým tvarováním. Technika je úspěšná pro svoji jednoduchost, neposkytuje však nejlepší výsledky (př. 1 kat. A).

Aktivní kovové složky mohou být koprecipitovány společně s přípravou aluminy ve formě sraženiny. Vypírání nečistot působí však ztráty aktivních kovů (př. 2 kat. B). Třetí možnost přípravy spočívá v impregnaci nosičové báze roztoky oddělených solí kovů následně nebo směsných roztoků na tepelně dehydratovaný oxid hliníku. Toto může být provedeno s nosičem v prášku nebo v předtvarovaném stavu (př. 3 kat. C).

Z hlediska kontaktu báze a sytičích roztoků mohou být použity impregnace v přebytku sytičích roztoků /rovnovážné sycení/ nebo sycením podle porozity nosiče /sycení do pórů/ kde se použije množství roztoku nižší než je nasákavost s tím, že báze po impregnaci zůstává suchá. (př. 7 kat. G a př. 8 kat. H). Další možnosti vnášení aktivní složky jsou kombinace předchozích (př. 5 kat. E a př. 6 kat. F).

Nyní bylo nalezeno, že optimálního výsledku z hlediska pracnosti a ekonomie výroby katalyzátorů a jeho účinnosti lze dosáhnout použitím techniky, která představuje nový postup vnášení kovů (př. 9 kat. K) a oproti předchozím postupům odstraňuje jejich podstatné nevýhody.

Způsob přípravy heterogenních katalyzátorů pro zušlechťování uhlovodíků vnášením aktivních kovových složek na anorganický nosič spočívá v principu v tom, že vodná suspenze hydrátu nosičové báze se smíchá s vodným roztokem solí požadovaných aktivních složek kovů a dehydratuje se rozprašením za tlaku do proudu horkého plynného média, inertního ke katalytické hmotě, načež se vzniklá katalytická hmota upravuje o sobě známými způsoby. Hydráty nosičové báze a roztoky ^{solí} kovových složek se po smísení ve směšovací trysce za tlaku 0,5 až 3 MPa dehydratují rozprašením otvorem 0,2 až 2 mm do proudu horkého inertního média o teplotě 500 až 100 °C v uzavřeném prostoru.

Při přípravě se postupuje tak, že známým způsobem připravená báze tvořená čistým hydrátem hliníku, křemíku, hořčíku, vápníku, titanu nebo jejich kombinace, získaná např. za definovaných podmínek koncentrace, teploty a pH smícháním alkalického roztoku obsahujícího příslušnou kationtovou složku s kyselým roztokem obsahujícím aniontovou složku, anorganické nebo organické kyseliny, se zbaví matečných luhů odvodněním filtrací a nečistoty se dále snižují pod předepsanou hranici vypíráním čistou vodou. Takto připravená suspenze hydrátů nosičové báze se dávkuje pod tlakem do směšovací trysky a směšuje s přísadkou požadované sole aktivní kovové složky regulovatelné volbou koncentrace vodného roztoku a rozprašuje se do uzavřeného prostoru, kterým proudí teplé sušící médium. Jako aktivní složky se použije vodorozpustných solí kovů, jako je např. měď, stříbro, vanad, chrom, molybden, wolfram, železo, nikl, palladium, rhenium, platina apod., s aniontovou složkou tvořenou uhličitánem, dusičnanem, halogenidem nebo mravenčanem, octanem, šťavelanem apod. Dehydratací vzniká katalytická hmota vhodné velikosti granulátů, porézní struktury nosičové báze a disperzity aktivní složky. Volbou rozprašovacího zařízení, tlaku a rychlosti dehydratace jepak ovlivněn tvar, vazba a disperzita aktivní složky a tím v konečném efektu i funkce katalyzátoru.

Takto připravená katalytická hmota se vytváří obvyklým způsobem plastickým vytlačováním nebo izostatickým lisováním podle dalšího užití.

Katalyzátor se v konečné fázi tepelně aktivuje a převádí do vlastní pracovní formy za účelem úpravy struktury a textury, eventuálně vlivem chemického prostředí se upravuje chemická forma aktivní složky, tj. oxidická, redukční, sulfidická apod.

Výhodou navrženého postupu je možnost vnesení libovolného množství a počtu kovů, které se mají možnost všechny projevit jako katalyticky účinné. Nedochází ke ztrátám kovových složek při operaci mokrého zpracování vypíráním ani nevhodnou bloádou kovů ve vazbě s nosičovou vložkou.

Stejného efektu katalytické účinnosti se dosahuje ve srovnání s klasicky připravenými katalyzátory s nižším obsahem kovů. Postup výroby se zjednoduší, protože odpadá řada náročných operací, jako rehydratace a dehydratace probíhající při sycení a sušení. Při současném tepelném zpracování je přítomna vznikající vodní pára a dochází tak k žádoucímu formování a disperzitě aktivní složky. Přítomnost vodní páry pak příznivě ovlivňuje porézní strukturu a vytváří porézní systém, který má v následné aplikaci praktickou využitelnost. Popsané způsoby vnášení kovové složky jsou zřejmé z následujících příkladů.

Příklad 1 - kat. A

Mokrý koláč proprané sraženiny připravený sražením aluminátu sodného kyselinou dusičnou se v množství 200 kg smíchá v hnětáku s 9 kg molybdenanu amonného a 8 kg dusičnanu nikelnatého. Konsistence pasty se během míchání upraví přidávkem zředěné čpavkové vody. Po dvou hodinách míchání se pasta protlačí na řekovém stroji matricí s otvory $\varnothing$ 2 mm, které se dále vysuší a tepelně zpracují při teplotě 450 °C.

Příklad 2 - kat. B

Roztok aluminátu sodného a rozpuštěnou kyselinou wolframovou (160 g/l Al_2O_3 a 75 g/l WO_3) se sráží roztokem dusičnanu nikelnatého (300 g/l NO_3 a 25 g/l NiO) kontinuálně při teplotě 45 °C a pH 6,8 rychlostí 10 l za minutu suspenze. Suspenze se zbaví matečného louhu filtrací a promývá v množství 100 l vody na kg pevných látek k odstranění iontů Na a NO_3 . Po usušení při 150 °C 16 hodin se katalyzátorová hmota buď aglomeruje a/nebo dezintegruje za účelem přípravy vhodného zrnění pro plastické vytlačování nebo suché lisování. Konečnou operací je tepelná aktivace.

Příklad 3 - kat. U

Roztok aluminátu sodného (200 g/l Al_2O_3) se kontinuálně sráží roztokem dusičnanu měďnatého (16 g/l CuO) při teplotě 50 °C a pH 7,1 rychlostí 12 litrů za minutu suspenze. Suspenze zbavená matečných louhů se promývá kondensátem na obsah Na pod 0,5 % hmotových. Suší se při teplotě 150 °C a tvaruje tabletací do tablet 5x5 mm. Tepelně zpracované tablety se přelívají roztokem dusičnanu paladnatého (2 g/l Pd). Po dvou hodinách se přebytečný roztok slije (rovnovážné sycení). Tablety se tepelně zpracují v prostředí oxidické atmosféry při teplotě 350 °C po dobu 4 hodin.

Příklad 4 - kat. D

Nosič připravený koagulací hydrátu hlinitého a přidávkem 10 % kaolinu a 2 % kyseliny dusičné do tvaru kuliček 3 až 5 mm ve vrstvě čpavkové vody se vysuší a vyžihá při 500 °C a v množství 130 kg se sytí v nádobě přelitím 100 litry kondensátu obsahujícím 20 kg čpavku a 21 kg molybdenanu amonného a 18 kg dusičnanu kobaltnatého. Po 30 minutách se přebytečný roztok slije, katalyzátor vysuší a vyžihá a sycení se případně opakuje.

Příklad 5 - kat. E

Roztok aluminátu sodného obsahující molybden amonný (160 g/l Al_2O_3 a 16 g/l MoO_3) se kontinuálně sráží roztokem dusičnanu kobaltnatého (250 g/l NO_3 a 5g/l CoO) při teplotě 35 °C a pH 6,6 rychlostí 500 l za hodinu suspenze. Po odfiltrování suspenze se promývá kondensátem v množství 50 m³/t, kdy poklesne obsah Na_2O pod 0,1 %. Po vysušení při 250 °C po dobu 16 hodin se katalyzátorová drť ponoří do roztoku dusičnanu nikelnatého (3 g/l NiO a 50 g/l HNO_3). Po rovnovážném nasycení se přebytek roztoku slije a hmota se tepelně zpracuje při 300 °C a po aglomeraci se granulát tvaruje suchým lisováním do tablet rozměrů 5 x 5 mm s vnitřním otvorem 2 mm.

Příklad 6 - kat F

Koprecipitovaná sraženina připravená shodně jako v příkladu 5 se po promytí a vysušení aglomeruje s přídavkem stearanu hlinitého v množství 2 % a tvaruje tablety na částice 5 x 5 mm. Tablety se tepelně zpracují při 300 až 400 °C se ponoří do roztoku připraveného přidáním uhličitanu kovů do zředěné kyseliny dusičné (5 g/l NiO a CoO). Po rovnovážném nasycení a slití roztoků se tablety tepelně aktivují v atmosféře obsahující sirovodík při teplotě 200 až 450 °C.

Příklad 7 - kat G

Vyžíhaný tvarovaný nosič tvořený alfa Al_2O_3 obsahující 2 % TiO_2 v množství 20 kg se skrání za pohybu roztokem dusičnanu paladnatého (15 g Pd na 1 litr - pH po úpravě sodou 5,5) množstvím odpovídajícím 95 % nasáklivosti (sycení pórů). Nasycený nosič zůstává suchý a zpracuje se tepelně při teplotě 350 °C za účelem převedení kovu do aktivní formy.

Příklad 8 - kat. H

Vyžíhaný tvarovaný nosič gama Al_2O_3 v množství 100 kg se vsype do roztoku v otáčejícím se sytičím bubnu a sytí rovnovážně. Roztok se připravuje doplněním cirkulujícího roztoku kondensátem na objem 150 litrů v němž je rozpuštěno 0,4 kg rhenistanu amonného a 1,2 litrů kyseliny chloroplatické (250 g/l Pt) okyselené 1 kg HCl a 2 kg kyseliny octové. Po rovnovážném sycení za 2 hodiny je zbylý vysycený roztok slit a katalyzátor se tepelně zpracuje při 150 °C po dobu 16 hodin.

Příklad 9 - kat.K

Suspenze hydrátu hlinitého (15 % hmotových Al_2O_3) zbavená nečistot pod 0,1 % hmotová se dává čerpadlem do trysky a směšuje s vodným roztokem octanu nikelnatého (5 g/l NiO) a molybdenanu amonného (15 g/l MoO_3), dávkovanými dalšími čerpadly v poměru 5:1:2 a rozprašuje tryskou s otvorem 1,1 mm tlakem 1,8 MPa v rozprašovači sušárně, kde proudí horký vzduch o vstupní teplotě 450 °C a výstupní 160 °C v množství odpovídajícím odpaření vody 40 kg/hod. Ze sušárny se získá 8 kg/hod katal. hmoty o velikosti částic 0,01 až 0,6 mm, která má složení 6,5 % hmotových MoO_3 a 1,1 % hmotových NiO vztaženo na Al_2O_3 . Granulát je dále zpracován suchým lisováním na tablety rozměrů 5 x 5 mm s otvorem 2 mm a tepelně aktivován v prostředí s obsahem 1,0 % H_2S při teplotě 250 až 450 °C.

Vlastnosti katalyzátorů z uvedených příkladů jsou porovnány v tabulce.

Katalyzátor	A	B	C	D	E	F	G	H	K
Nosič	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Al ₂ O ₃
technologie vnášení kovu	v pas- tě	kopr.	kopr. +imp.	impr.	kopr. +impr.	kopr. +impr.	impr.	impr.	nová
aniont kovů	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	octan
obsah akt. kovů	Mo 10	W 25	Cu 5	Mo 8	Mo 9	Mo 8	Pd 0,5	Pt 0,3	Mo 5
% hmot.	Ni 3	Ni 8	Pd 0,05	Co 2	Co 1,5	Co 2		Re 0,3	Ni 1
					Ni 1,5	Ni 2			
obsah nečistot									
% hmot. Na ₂ O	0,1	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	0,01	0,05
Fe ₂ O ₃	0,1	0,05	0,1	0,15	0,1	0,2	0,2	0,01	0,05
zdánlivá hustota g/cm ³	1,80	1,40	1,35	1,20	1,23	1,09	2,27	1,14	1,10
měrný povrch m ² /g	115	150	165	170	185	145	5	215	195
objem porů cm ³ /g	0,19	0,34	0,20	0,24	0,40	0,50	0,18	0,58	0,46

Z tabulky je patrné, že fyzikální vlastnosti katalyzátoru připraveného způsobem podle vynálezu jsou srovnatelné s vlastnostmi katalyzátorů připravených známými způsoby a některé parametry (zdánlivá hustota, měrný povrch) dosahují nadprůměrných hodnot. Porovnání výsledků z hlediska katalytické účinnosti bylo provedeno v laboratorních modelových podmínkách s katalyzátory A a K, připravených postupem v příkladech 1 a 9.

Příklad 10

Pracovní podmínky funkčního testu

katalyzátor zrnění 1 až 2 mm, objem 100 ml

objemové zatížení benzínu 5 l/l katal. a hodinu

množství plynu 100 l H₂ 98 %ní/l benzínu

tlak 3,0 MPa

teplota 250 až 350 °C

šíření surovinou

při 300 °C 100 hodin

Surovina: benzin destilační rozmezí 96 až 162 °C, h₂₀°C - 0,746

% aromátů 9,8

% naftenů 21,0

% parafinů 68,8

% síry 0,027

Výsledky

teplota	zbytkový obsah síry katal. A	ppm v odtahu katal. K
250 °C	79,6	18,6
280 °C	18,4	2,0
310 °C	3,9	1,5
350 °C	1,2	0,9

Katalyzátor K dosahuje při srovnatelných pracovních podmínkách vyšší odsiřovací aktivitu, tj. stejného odsiřování při teplotě o cca 30 °C nižší než katalyzátor A.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy heterogenních katalyzátorů pro zušlechťování uhlovodíků vnášením aktivních kovových složek na anorganický nosič, vyznačený tím, že vodná suspenze hydrátu nosičové báze se mísí s vodným roztokem solí požadovaných aktivních složek kovů a dehydratuje se rozprášením za tlaku 0,5 až 3 MPa do proudu inertního plynného média o teplotě 500 až 100 °C v uzavřeném prostoru, načež se vzniklá katalytická hmota upravuje o sobě známými postupy.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydráty nosičové báze a roztoky solí kovových složek se po smísení ve směšovací trysce dehydratují rozprášením otvorem 0,2 až 2 mm.